

QUÍMICA DA ATMOSFERA: CONSTITUINTES NATURAIS, POLUENTES E SUAS REAÇÕES

Waldir Nagel Schirmer*¹, Henrique de Melo Lisboa²

1- Universidade Estadual do Centro-oeste, Departamento de Engenharia Ambiental, Campus Irati, Irati, Paraná, Brasil.

2- Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campus Universitário, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

*E-mail: wanasch@yahoo.com.br

Recebido em 30 de outubro de 2008

Aceito em 20 de dezembro de 2008

RESUMO

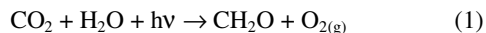
A química da atmosfera compreende tanto o ar não contaminado (apenas com seus constituintes químicos naturais) quanto o ar altamente poluído. De modo geral, os princípios (fenômenos) que regem a “atmosfera natural” (sem contaminação) são os mesmos que governam as reações numa atmosfera poluída. Uma vez lançados na atmosfera, os gases podem reagir entre si formando, muitas vezes, compostos ainda mais danosos à saúde e/ou ecossistema (caso dos oxidantes fotoquímicos). Assim, o entendimento dos mecanismos de reação desses compostos é primordial na elaboração de estratégias de controle de gases poluentes bem como de uma legislação mais restritiva no que se refere à emissão de tais agentes.

Palavras-chave: Atmosfera; Poluição do ar; Química ambiental.

Introdução

É sabido que a atmosfera da Terra tem uma composição diferente daquela observada há 3,5 bilhões de anos atrás. Nessa época, quando as primeiras moléculas vivas se formaram, a atmosfera era provavelmente livre de oxigênio e consistia de uma variedade de gases como dióxido de carbono, vapor d'água, e talvez pequena quantidade de metano, amônia e hidrogênio.

A atmosfera foi então bombardeada por intensa radiação ultravioleta, promovendo energia necessária a reações químicas que deram origem a moléculas mais complexas, como aminoácidos e açúcares, produzidos e utilizados por organismos vivos. Inicialmente, essas formas primitivas de vida derivaram sua energia da fermentação da matéria orgânica formada por processos químicos e fotoquímicos; eventualmente, eles foram capazes de produzir a matéria orgânica por fotossíntese, liberando oxigênio gasoso. Consecutivamente, essas transformações bioquímicas em massa deram origem a quase todo o O₂ atmosférico [1]:



Além dos principais constituintes do ar (N₂, O₂, gases nobres, etc.), as principais espécies químicas presentes no ar não-poluído são as seguintes: óxidos inorgânicos (CO, CO₂, NO₂, SO₂), oxidantes (O₃, H₂O₂, OH[•], O₂H[•], NO₃), redutores (CO, SO₂, H₂S), orgânicos (alcanos, sendo o metano o mais abundante entre as espécies orgânicas; alcenos, arilas, carbonilas, nitratos orgânicos, etc.), espécies fotoquimicamente ativas (NO₂, formaldeído), ácidos (H₂SO₄), bases (NH₃), sais (NH₄HSO₄) e espécies reativas (como os radicais livres). Materiais particulados (sólidos e líquidos) também estão presentes e funcionam geralmente como suporte (meio) para reação entre as espécies químicas. Além disso, dois constituintes de máxima importância em se tratando de química atmosférica são a radiação solar (predominantemente na região do ultravioleta do espectro) e o radical hidroxila (aqui representado por OH[•]) [1,2].

A Tabela 1 apresenta um resumo dos principais gases constituintes da atmosfera. Já o Quadro 1 lista as fontes naturais (não antropogênicas) mais importantes, em termos de contribuição de gases para a atmosfera.

TABELA 1 – Alguns gases constituintes da atmosfera [3].

| Composto | Percentual (em volume) |
|---------------------|-------------------------------------|
| Nitrogênio | 78,08 |
| Oxigênio | 20,95 |
| Argônio | 0,934 |
| Dióxido de carbono | 0,036 |
| Neônio | 1,818.10 ⁻³ |
| Hélio | 5,24.10 ⁻⁴ |
| Metano | 1,6.10 ⁻⁴ |
| Criptônio | 1,14.10 ⁻⁴ |
| Óxido nitroso | 3,0.10 ⁻⁵ |
| Monóxido de carbono | 1,2.10 ⁻⁵ |
| Xenônio | 8,7.10 ⁻⁶ |
| Amônia | 10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁷ |

Outras espécies também estão presentes, em concentrações inferiores a 10⁻⁷ % em volume.

QUADRO 1 – Gases tipicamente emitidos a partir de fontes naturais [4,14,18,19].

| Composto | Fonte |
|--|---|
| Metano | Decomposição biológica anaeróbia |
| Amônia | Decomposição biológica anaeróbia |
| Gás sulfídrico | Decomposição biológica anaeróbia |
| Ácido clorídrico | Decomposição biológica anaeróbia, vulcões |
| Ácidos carboxílicos (graxos, fórmico, acético, pirúvico, etc.) | Metabolismo de microorganismos, solo, vegetação (biossíntese) |
| Cloreto de metila | Oceanos |
| Compostos orgânicos voláteis (COV) | Florestas |
| Brometo de metila | Oceanos |
| Iodeto de metila | Oceanos |
| Monóxido de carbono | Metano atmosférico, incêndios |
| Dióxido de enxofre | Vulcões |
| Dióxido de carbono | Vulcões |
| Ozônio | Relâmpagos |
| Óxido nítrico | Relâmpagos |

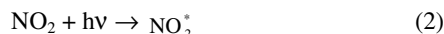
Uma vez emitidos na atmosfera, os poluentes não permanecem inertes. Nesse caso, podem ocorrer tanto transformações físicas quanto químicas. As físicas envolvem fenômenos dinâmicos, como movimento e dispersão atmosféricos, difusão turbulenta e redução das concentrações dos poluentes por diluição. Já as transformações químicas podem compreender as mais diversas reações, como oxidações catalíticas, processos fotoquímicos, reações ácido-base, etc. todos envolvendo os mais diversos compostos químicos presentes no meio [5,6].

O presente trabalho traz algumas das principais considerações sobre a química da atmosfera bem como dos principais gases aí presentes e suas interações com o meio e entre si.

As principais reações químicas da atmosfera

Processos fotoquímicos

Dá-se o nome de reação fotoquímica àquela provocada pela absorção da luz do sol pelas espécies químicas envolvidas (e que não ocorreriam na ausência de luz). Os processos fotoquímicos, de modo geral, desempenham um importante papel nas reações químicas da atmosfera. O dióxido de nitrogênio (NO₂), por exemplo, é uma das espécies mais ativadas fotoquimicamente na atmosfera poluída, sendo ainda um dos precursores do “smog” fotoquímico. Nesse caso, o NO₂ absorve energia do sol (hv), produzindo uma molécula eletronicamente excitada, aqui representada por um asterisco (*):



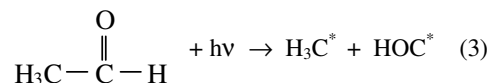
As **moléculas eletronicamente excitadas** são espécies químicas extremamente reativas e estão altamente relacionadas com a química da atmosfera. Em geral, são produzidas quando moléculas estáveis absorvem radiação eletromagnética na região do visível ou ultravioleta do espectro. Outras espécies de elevada reatividade são fragmentos de átomos e moléculas com elétrons

desemparelhados, chamados **radicais livres**, e **íons**, neste caso, átomos carregados eletronicamente ou mesmo fragmentos de moléculas [1].

A reação fotoquímica ocorre pela absorção da luz do sol pela espécie química. Ou seja, o processo fotoquímico é iniciado com a absorção de energia característica da frequência de radiação eletromagnética (radiação ultravioleta ou luz visível), chamada *quantum* de radiação eletromagnética, dada pelo produto hv, onde h é a constante de Planck (6,63.10⁻²⁷ erg.s) e v é a frequência da radiação absorvida (dada em s⁻¹).

A radiação eletromagnética na região do infravermelho não tem energia suficiente para quebrar ligações químicas, sendo dissipada na forma de calor. Entretanto, colabora com o aumento de temperatura da atmosfera e auxilia a retenção de calor na superfície da terra [1,4].

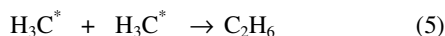
Em atmosferas elevadas (aproximadamente 50 Km de altura) ocorre a predominância de **íons** (daí a região ser camada de ionosfera); nessa região, os íons são principalmente produzidos pela ação de radiação eletromagnética. Essa mesma radiação é responsável pela produção de átomos ou grupos de átomos com pares de elétrons desemparelhados chamados **radicais livres**:



Os radicais livres estão envolvidos com os mais importantes processos, em se tratando de química da atmosfera, dada a sua elevada reatividade pela presença de elétrons desemparelhados e, portanto, forte tendência à formação de pares. A maioria dos gases presentes na troposfera é gradualmente oxidada em reações envolvendo radicais livres [4,5]. A maioria dos radicais livres da troposfera acaba reagindo com o oxigênio molecular (O₂). Na reação com o radical metila, por exemplo, o resultado é o radical peróxido:

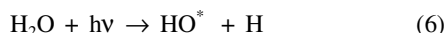


Eventualmente, em reação com outro radical, os radicais reagentes dão origem a uma molécula estável, como é o caso da reação de dois radicais metila formando etano:

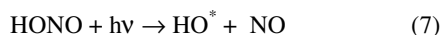


Este processo é chamado e reação-de-fim-de-cadeia. É bastante comum encontrar reações envolvendo radicais livres participando da formação do “smog” fotoquímico, processo que será abordado mais adiante.

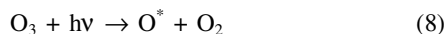
O radical hidroxila, OH^* , é uma das espécies reagentes mais importantes encontradas na atmosfera; na alta atmosfera, por exemplo, é produzido pela fotólise da água:



Na presença de matéria orgânica, o OH^* é produto intermediário na formação do smog fotoquímico, como na reação a seguir, onde a hidroxila é formada pela fotólise do ácido nitroso:

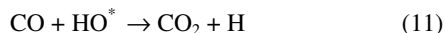


Em atmosferas “livres de poluição”, o radical hidroxila é produzido a partir da fotólise do ozônio, seguida pela reação do oxigênio excitado com a água:



Radicais hidroxila são espécies de extrema importância em grande parte das reações químicas do ar; muitas dessas reações envolvem espécies presentes em nível de traço (como CO , SO_2 , H_2S , CH_4) com o HO^* . Entretanto, nenhum desses gases reage diretamente com o O_2 do ar, mas sim com o OH^* [1,2,4].

O processo mais comum de remoção do OH^* da atmosfera é através de sua reação com o metano e monóxido de carbono:



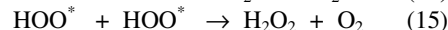
Já o radical metila, por sua vez, reage com o oxigênio molecular O_2 originando o radical metilperoxila:



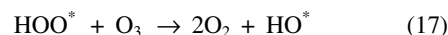
Já o átomo de hidrogênio proveniente da Equação (11) também reage com o O_2 , produzindo o radical hidroperoxila:



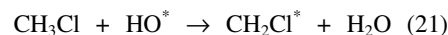
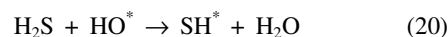
O radical HOO^* por sua vez, pode sofrer reação-de-fim-de-cadeia, tal como apresentado nas equações (14) e (15):



ou mesmo reações que regenerem o radical hidroxila:



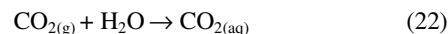
As espécies HOO^* e HO^* são fundamentais na remoção (oxidação) de poluentes do ar, como é o caso dos hidrocarbonetos originados pela combustão incompleta. No caso de poluentes como metano, amônia, gás sulfídrico e cloreto de metila, as reações são, respectivamente, as seguintes:



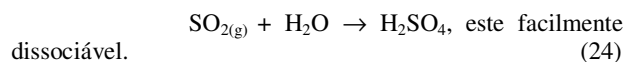
A concentração média de HO^* na atmosfera é de $2 \cdot 10^5$ a 10^6 radicais por cm^3 de troposfera, que geralmente é mais elevada nas regiões tropicais, dada a elevada umidade e incidência solar, que resulta em níveis mais altos de O^* [1-2,4].

Reações ácido-base na atmosfera:

De acordo com Manahan (2001a), “as reações ácido-base podem ocorrer entre espécies ácidas e básicas presentes na atmosfera”. A atmosfera tem caráter levemente ácido, pela presença do ácido carbônico (um ácido fraco) resultante da dissolução do dióxido de carbono em água:



Já a presença do dióxido de enxofre forma um ácido forte, o ácido sulfúrico:



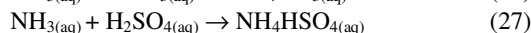
Tanto o HNO_3 quanto o H_2SO_4 estão fortemente relacionados à chuva ácida, provenientes da oxidação dos NO_x e SO_2 , respectivamente.

As espécies básicas são menos comuns na atmosfera (em relação aos ácidos). Nesse caso, a espécie química mais importante é a amônia, cuja maior fonte é a biodegradação da matéria biológica contendo nitrogênio e da redução bacteriana do nitrato:



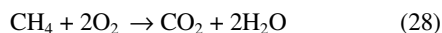
Segundo Manahan [1], “a amônia é um composto gasoso importante na atmosfera por ser a única base solúvel em água presente em concentrações significativas no ar

ambiente. Quando dissolvida no vapor d'água do ar, a amônia desempenha um importante papel na neutralização dos ácidos atmosféricos, como mostram as reações”:

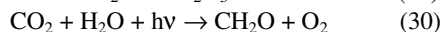
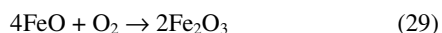


Reações do oxigênio atmosférico e o ozônio estratosférico

O oxigênio da troposfera desempenha um papel bastante importante nos processos que se desenrolam na superfície da Terra, como é o caso da queima de combustíveis fósseis:



O oxigênio do ar ainda é usado por organismos aeróbios na degradação da matéria orgânica ou em processos oxidativos que consomem oxigênio, que retorna à atmosfera por processos de síntese:



Ainda de acordo com [1], “todo o oxigênio atualmente presente na atmosfera é supostamente originado de reações de fotossíntese, o que mostra a importância desse processo no balanço de oxigênio no ar. Sabe-se ainda que a maior parte do carbono fixado por estes processos de fotossíntese é depositado em formações minerais na forma de material húmico; apenas uma pequena fração encontra-se sob a forma de combustíveis fósseis. Por esse motivo, embora a queima de combustíveis fósseis consuma grande quantidade de O_2 , ainda assim não há o menor risco de o oxigênio do ar se esgotar.”

A maioria do oxigênio estratosférico encontra-se sob a forma de O_2 . Em atmosferas mais elevadas, a maior parte do oxigênio está sob a forma atômica (O), excitada (O_2^* e O^*) e ozônio (O_3). O oxigênio atômico é formado por uma reação fotoquímica, resultado da dissociação das moléculas de oxigênio por fótons UV-C da luz solar:



Estes dois átomos de oxigênio, por sua vez, podem colidir, levando novamente à formação do O_2 [1,4].

Apesar de forte ($120 \text{ kcal mol}^{-1}$), a energia de ligação do oxigênio molecular ($\text{O}=\text{O}$) pode ser facilmente dissociada na presença de radiação ultravioleta com comprimentos de onda nas regiões de 135-176 nm a 240-260 nm. A 400 Km de altura, menos de 10% do oxigênio está presente sob a forma de O_2 ; em altitudes próximas a 80 Km, o peso molecular médio do ar é inferior aos $28,97 \text{ g mol}^{-1}$ observados ao nível do mar, dada a alta concentração de oxigênio monoatômico (O).

A forma excitada (O^*) é produzida pela fotólise do ozônio, que tem uma energia de ligação relativamente fraca (26 kcal mol^{-1}) [1,4]:



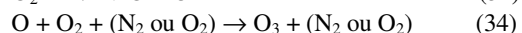
ou $\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^*$ (esta segunda reação altamente energética) (32)

A radiação ultravioleta sobre o oxigênio monoatômico forma o íon O^+ (conforme Equação 33); nas atmosferas mais elevadas (acima dos 30 Km de altitude), o O^+ é o íon positivo mais abundante:



Outra espécie oxigenada de extrema importância na atmosfera é o ozônio (estratosférico), cuja principal função é absorver a radiação ultravioleta emitida pelo sol (na região de 220 a 330 nm), funcionando como um verdadeiro escudo dessa radiação. A absorção de luz pelo ozônio explica o aumento de temperatura na estratosfera à medida que a altitude a partir da superfície terrestre aumenta [1,4,7].

O ozônio é produzido por uma reação fotoquímica seguida de uma reação que se desenvolve na presença de um terceiro elemento, o que resulta na produção do ozônio:



Geralmente, a concentração máxima de ozônio ($\approx 10 \text{ ppm}$) situa-se numa faixa de 25 a 30 Km acima da superfície terrestre, faixa esta conhecida por *camada de ozônio*. A camada estratosférica de ozônio absorve de 97 a 99% toda a radiação solar concentrada entre os comprimentos de onda de 150 a 315 nm, transformando em calor a energia contida nesta radiação [1,8].

De acordo com Tanimoto e Soares (2000), toda energia emitida pelo Sol é, no conjunto, definida como radiação eletromagnética, ou luz. Os vários tipos de radiação diferem no seu comprimento de onda, frequência e conteúdo de energia. A radiação mais conhecida emitida pelo Sol é a visível, mas duas outras faixas também importantes são a do infravermelho e a do ultravioleta. Particularmente importante é a radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda entre 100 nm e 400 nm. Esta faixa de radiação ainda inclui três sub-faixas [9]:

- UV-A de 320 nm a 400 nm;
- UV-B de 280 nm a 320 nm, e
- UV-C de 100 nm a 280 nm.

Pequenas alterações na camada de ozônio estratosférico podem conduzir a alterações significativas na radiação UV-B que atinge a superfície terrestre. Deste modo, uma redução na quantidade de ozônio estratosférico determina um aumento na quantidade de radiação UV-B que atinge a superfície e, conseqüentemente, seres humanos.

A grosso modo, uma diminuição de 1% na quantidade de ozônio estratosférico implica em um aumento de 2% na quantidade de radiação UV-B disponível à superfície. Existe, contudo, um outro tipo de radiação ainda mais perigosa: a UV-C, que é completamente absorvida pelo ozônio estratosférico. Sabe-se que a UV-C é capaz de destruir o DNA (ácido desoxirribonucléico), a molécula básica da vida, que contém toda a informação genética dos seres vivos. Este tipo de radiação é nociva aos organismos unicelulares e às células da superfície da maioria das plantas e animais. Outro fator importante determinado pela alta concentração de ozônio é o aumento de temperatura na estratosfera [8,9].

A reação global de decomposição do ozônio é dada por:



Essas reações de formação e decomposição do ozônio ocorrem constantemente durante o dia (presença de luz solar). Os processos de síntese e destruição do ozônio estratosférico, também conhecidos como Ciclo de Chapman, podem ser resumidos na Figura 1.

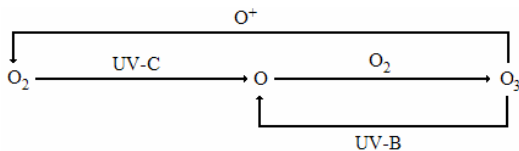


FIGURA 1 – Ciclo de Chapman: síntese e destruição do ozônio. [4]

Existem ainda outras reações associadas à destruição do ozônio. Nesse caso, espécies (átomos/moléculas), aqui designadas por X, reagem com o ozônio de modo a quebrar sua molécula:



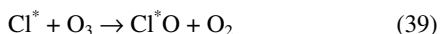
Em atmosferas mais elevadas, a elevada concentração do oxigênio monoatômico facilita sua reação com as moléculas XO, resultando novamente em átomos de X e moléculas de O₂:



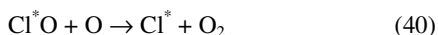
A soma destas duas etapas resulta na seguinte reação global:



Essas espécies X aceleram a reação entre a molécula de ozônio e o oxigênio atômico, sendo, portanto, denominadas catalisadores da reação de destruição do ozônio estratosférico. As espécies X são tipicamente radicais livres, todos dotados de elevada reatividade, conforme descrito anteriormente. Os radicais livres mais comumente associados à destruição do ozônio são os Cl*, por sua eficiência como catalisadores. Nesse caso, de acordo com as Equações (38) e (39):



cujo resultado, evidentemente, é a equação (40) [4].



O radical Cl* presente na estratosfera é em parte devido às emissões naturais de cloreto de metila (Tabela 1). Entretanto, a maior contribuição é, sem dúvida, devida às emissões antropogênicas, a partir de substâncias sintéticas cloradas, emitidas na atmosfera durante sua produção e uso. A maior parte dessas substâncias são os clorofluorcarbonetos (CFC, também relacionados ao efeito estufa), halons (CF₂BrCl e CF₃Br) e o brometo de metila, conhecidas como substâncias depletoras do ozônio (SDO). As SDO mais comuns no Brasil são os CFC-11 e CFC-12 (respectivamente, CFCl₃ e CF₂Cl₂), seguidas de metilclorofórmio (C₂H₃Cl₃) e tetracloreto de carbono (CCl₄). Atualmente, gases como butano têm substituído os CFC na fabricação de embalagens “spray” [4,10,22].

A maior preocupação relacionada a estes gases reside no fato de eles não possuírem sumidouro troposférico:

praticamente não reagem com outros poluentes da atmosfera, não são oxidados pelo radical HO* (ou outro oxidante) e não são eliminados pela chuva (por sua insolubilidade). Nesse caso, grande parte acaba atingindo camadas superiores da atmosfera (no caso, a estratosfera), onde tem sua decomposição fotoquímica causada pela radiação UV-C como, por exemplo:



Em geral, os tempos de vida atmosféricos do CFC-11 e CFC-12 são de, respectivamente, 60 e 105 anos [4,10].

Existem algumas teorias que procuram explicar a degradação da camada de ozônio. Além da Teoria da Ação dos Gases CFC, de acordo com [11], existem ainda a Teoria Dinâmica e a Teoria do Óxido de Nitrogênio.

A Teoria Dinâmica propõe que a circulação atmosférica sobre a Antártida mudou de tal modo que o ar da troposfera, onde há baixa concentração de ozônio, é levado para a baixa estratosfera e, conseqüentemente, reduções dos níveis de ozônio são observadas. Mesmo tendo origem natural, é inegável que emissões antropogênicas contribuem em muito para a concentração de muitos gases que têm um profundo efeito na camada de ozônio [7]. A prova maior da importância de movimentos dinâmicos sobre a distribuição e variação do ozônio é a sua variação latitudinal. A maior produção fotoquímica do ozônio deve ocorrer no Equador, onde a incidência de radiação UV é mais intensa. Por causa da circulação da atmosfera, no entanto, começando com a célula de Hadley na região equatorial, massas de ar são continuamente elevadas na vertical no Equador e transportadas para as regiões polares. Em conseqüência, a concentração de ozônio não é máxima no equador, mas nas regiões de latitudes mais elevadas [11]. A circulação na estratosfera não é idêntica nos pólos norte e sul. O transporte de massas de ar do Equador praticamente atinge o pólo norte, mas não o pólo sul; a circulação equatorial só atinge o paralelo 60. Acima desta latitude predomina uma circulação polar própria do hemisfério sul, em torno de um ponto comum que é o Vórtex Polar e que domina o inverno Antártico [12].

A Teoria do Óxido de Nitrogênio refere-se ao aumento de NO_x produzidos pelos efeitos fotoquímicos; a presença excessiva de NO_x seria a responsável pela destruição excessiva de ozônio. Há duas origens significativas de N₂O que resultam da atividade humana: a combustão e o uso de fertilizantes nitrogenados, que contribuem para o aumento das emissões biogênicas de N₂O. Em média, aumento de 20% na concentração de N₂O leva a um decréscimo de 2,6% na concentração do ozônio estratosférico [7].

Ozônio troposférico (o “smog” fotoquímico)

“Smog” fotoquímico é o termo utilizado para designar a concentração de ozônio em baixas atmosferas (troposfera) decorrente da reação entre diferentes poluentes emitidos antropogenicamente. A palavra “smog”, na verdade, é a junção das palavras inglesas “smoke” (fumaça) mais “fog” (neblina), cujo processo de formação compreende

inúmeros compostos e reações induzidas pela presença de luz solar.

Os principais ingredientes na formação do “smog” são os compostos orgânicos voláteis (COV), os óxidos de nitrogênio (ambos originados principalmente a partir da combustão incompleta de combustíveis fósseis) e a luz solar.

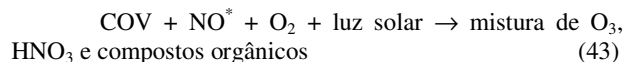
Os compostos orgânicos voláteis (COV) incluem a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas (fontes fixas) e por veículos automotores (fontes móveis). De modo geral, são compostos orgânicos com elevada pressão de vapor (sendo facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes), apresentando valores da constante da Lei de Henry superiores a $10^{-5} \text{ atmm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (ou $K_H > 4,1 \cdot 10^{-4}$ a 25°C) e com pesos moleculares inferiores a 200 g mol^{-1} . Estes compostos compõem uma lista considerável de compostos químicos (mais de 600), onde quase um terço destes constitui-se substâncias tóxicas. A maior parte dos COV participa de reações fotoquímicas da atmosfera, embora alguns destes compostos voláteis tenham reatividade química negligenciável. Os COV mais reativos são os dotados de duplas ligações (C=C), dada a sua capacidade de reagirem com os radicais livres [4,13].

Os gases NO_2 e NO também são bastante importantes nas reações atmosféricas. Genericamente designados como NO_x , alcançam a atmosfera a partir de

processos naturais (tal como processos biológicos) e, principalmente, emissões antropogênicas. Nesse caso, praticamente todas as emissões antropogênicas de NO_2 são provenientes da queima de combustíveis fósseis, tanto de fontes fixas (indústrias) quanto móveis (veicular). Nesse caso, sua origem dá-se através da seguinte reação:



Os COV e NO_x reagem na atmosfera, principalmente quando ativados pela radiação solar, formando um conjunto de gases agressivos, os “oxidantes fotoquímicos”:



Dos oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera, o ozônio é o que está em maior quantidade (70 a 80%). Também são foto-oxidantes o nitrato de peroxiacetila (PAN), nitrato de peroxibenzoíla (PBN), acroleína, acetilperóxido, peróxido de hidrogênio, benzopireno, aldeídos, cetonas, etc. [4,10, 21].

A velocidade de formação do oxidante fotoquímico depende de fatores como concentrações dos COV e NO_x , temperatura ambiente (elevada), intensa radiação solar, etc. A Figura 2 esquematiza a cadeia de formação dos oxidantes fotoquímicos a partir dos seus precursores [2,4,10,14,21].

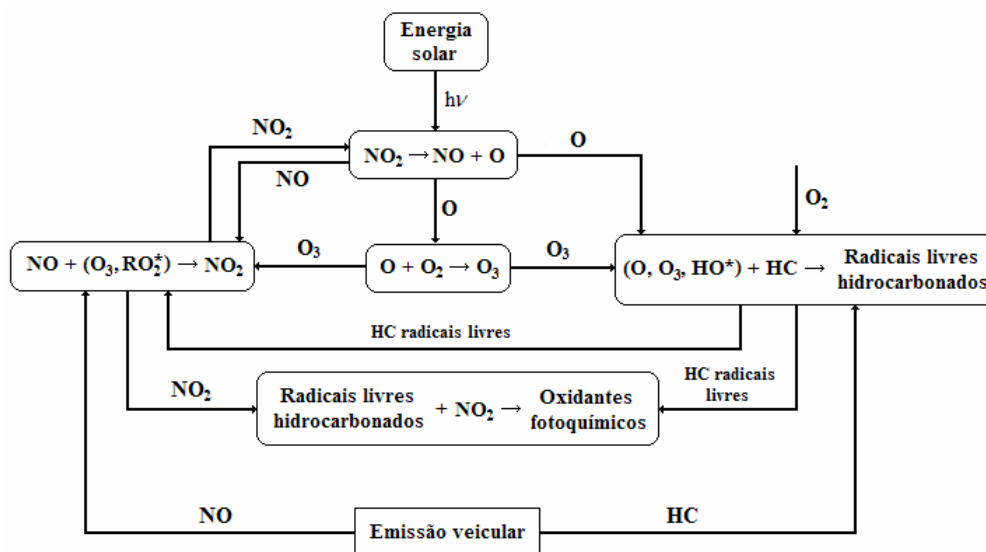
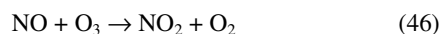


FIGURA 2 – Esquema da formação do “smog” fotoquímico troposférico (HC: hidrocarbonetos). [2,15]

Em resumo, a formação do ozônio troposférico inicia-se pela fotólise do NO_2 , daí resultando num átomo de oxigênio que reage com o oxigênio do ar (diatômico) produzindo o ozônio:



A molécula de NO resultante da fotólise do dióxido de nitrogênio é oxidada por esse ozônio, resultando novamente em NO_2 e O_2 :



Esse ciclo permanece de modo a manter balanceada (e constante) a concentração de ozônio. Entretanto, o aumento na concentração de hidrocarbonetos (HC, bem como de outros COV) no ar faz com que a concentração de

radicais livres aumente, substituindo o O₃ na oxidação do NO. Essa “não-utilização” do ozônio nos processos oxidativos da baixa atmosfera faz com que sua concentração aumente consideravelmente, atingindo níveis alarmantes, em função das elevadas concentrações de poluentes verificadas principalmente nos grandes centros urbanos. Além disso, essas concentrações também tendem a acompanhar as condições meteorológicas. Em dias mais quentes e ensolarados, por exemplo, principalmente nos meses de transição entre inverno e verão, observam-se os maiores picos de concentração de ozônio nos centros urbanos.

A maior parte dos países estabelece a concentração de 100 ppb como concentração máxima de ozônio na baixa atmosfera, embora essa concentração seja muitas vezes ultrapassada. No Brasil, a Resolução 03/90 do CONAMA estabelece uma concentração de 160 µg·m⁻³, para padrões primários e secundários [2,5,10,14,16,21,23].

Reações do nitrogênio atmosférico

O nitrogênio atmosférico encontra-se predominantemente sob a forma de N₂. Uma quantidade significativa de nitrogênio é fixada na atmosfera pelas descargas elétricas que aí ocorrem e que, por sua vez, promovem alta energia para que ocorra a dissociação do N₂. Ao contrário do oxigênio, o nitrogênio molecular não é tão

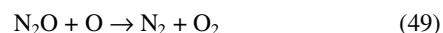
afetado (em termos de dissociação) pela radiação ultravioleta. Todavia, em atmosferas superiores a 100 km, o N₂ é dissociado em nitrogênio atômico por reações fotoquímicas, com energia de dissociação de 1,6.10⁻¹⁸ J:



Os três óxidos de nitrogênio mais abundantemente encontrados na atmosfera são o nitroso (N₂O, este um dos responsáveis pelo efeito estufa), o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂). O N₂O, principalmente gerado em reações microbiológicas, é pouco reativo e, portanto, de pouca importância na química da baixa atmosfera. Sua concentração decresce com a altitude na estratosfera, dada a reação fotoquímica que aí ocorre:



acompanhada de reações com o oxigênio monoatômico:



Conforme mencionado anteriormente, os NO_x (NO₂ e NO) estão presentes no ar decorrentes principalmente de emissões antropogênicas. As espécies nitrogenadas mais reativas na troposfera são o NO, NO₂ e HNO₃ [1,17,24]. A Figura 3 esquematiza as principais reações químicas na atmosfera envolvendo o nitrogênio.

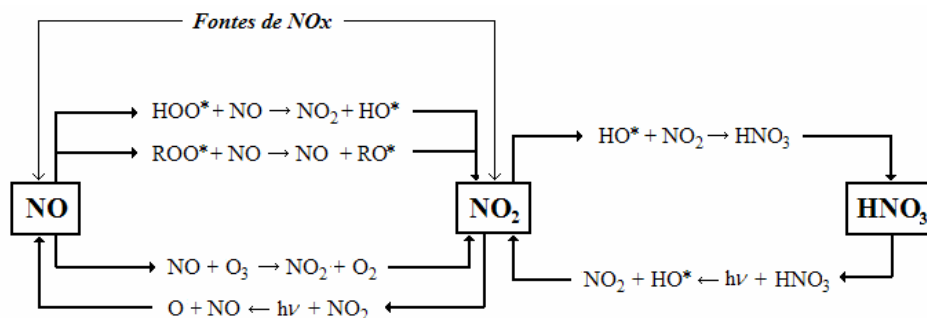


FIGURA 3 – Reações do nitrogênio na atmosfera. [17]

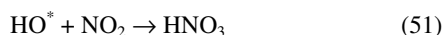
Conforme já mencionado anteriormente, os NO_x são componentes importantes na formação do “smog” fotoquímico. Embora o NO seja primariamente emitido na forma de NO_x, a conversão de NO a NO₂ é relativamente rápida na baixa atmosfera. O NO₂, por sua vez, na absorção de luz com comprimento de onda abaixo de 398 nm, sofre fotodissociação a NO:



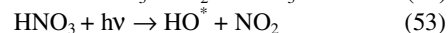
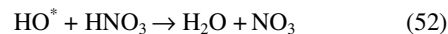
Acima de 430 nm, apenas moléculas excitadas são formadas:



Na estratosfera, o dióxido de nitrogênio reage com radicais hidroxila formando ácido nítrico:



Essas mesmas moléculas de HNO₃ podem ser oxidadas por radicais HO^{*} ou mesmo sofrerem reações fotoquímicas:

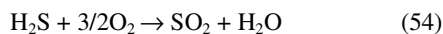


Esse ácido nítrico é removido por precipitação ou mesmo reage com gases de natureza básica da atmosfera (como a amônia) [15].

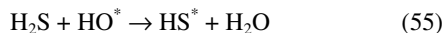
Reações do enxofre atmosférico

De modo geral, a espécies sulfuradas mais importantes presentes na atmosfera são o COS, CS₂, SO₂, SO₄⁻², (CH₃)₂S, H₂S. A maioria destes compostos entra na atmosfera como resultado da atividade humana, sendo o SO₂ o mais abundante, decorrente da queima de combustíveis fósseis (carvão) e demais atividades industriais [2,14].

Praticamente todo $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ provém dos oceanos e da degradação biológica da matéria orgânica; o H_2S provém da degradação da matéria orgânica e da atividade vulcânica sendo facilmente convertido a dióxido de enxofre através da seguinte reação global:



ou mesmo oxidado pelo radical hidroxila:

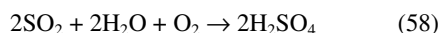


seguido das seguintes reações que retornam ao SO_2 :

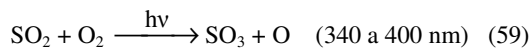


Independentemente do processo envolvido, grande parte do SO_2 do ar é oxidado a ácido sulfúrico e sais de sulfato (como o sulfato de amônia). O SO_2 é convertido a sulfato através de dois tipos de oxidação: a catalítica e a fotoquímica.

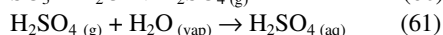
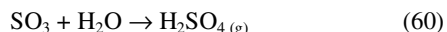
O SO_2 se dissolve rapidamente em gotas de água e pode ser oxidado por O_2 na presença de substâncias que atuam como catalisadores do processo (sais metálicos, como sulfatos e cloretos de ferro e manganês). A reação global pode ser escrita como:



No caso das reações fotoquímicas, uma pequena fração de SO_2 é rapidamente oxidada a SO_3 na presença de radiação solar:



A molécula de trióxido de enxofre combina-se com uma molécula de água (no estado gasoso) formando o ácido sulfúrico. A água presente no ar, na forma de névoa ou vapor, combina-se com esse ácido formado a partir do SO_3 , formando pequenas gotas de aerossol de natureza tipicamente ácida:



Grande parte da oxidação do SO_2 para ácido sulfúrico ocorre em meio aquoso e não em fase gasosa, devido à rapidez daquele processo. Em atmosferas poluídas, os processos de oxidação predominantes envolvem o ozônio e o peróxido de hidrogênio, resultantes das reações induzidas pela radiação solar ("smog" fotoquímico). Nesses casos, a velocidade de oxidação do SO_2 é ainda maior [4,5,17].

O monóxido e o dióxido de carbono atmosféricos

As concentrações normais do monóxido de carbono (CO) na atmosfera são de, aproximadamente, 0,1 ppm. Muito do CO está aí presente como intermediário da oxidação do metano. As emissões antropogênicas contribuem com cerca de 6% do total de CO presente no ar, principalmente como resultado da queima de combustíveis fósseis a partir de fontes fixas e móveis; em horários de congestionamento ou de pico, por exemplo, as concentrações de CO no meio urbano podem atingir até 100 ppm [15].

O dióxido de carbono (CO_2) é o gás mais associado ao aquecimento global, pela grande absorção da radiação infravermelha. As moléculas de CO_2 presentes no ar (nas concentrações atuais) absorvem praticamente metade da radiação infravermelha térmica na região com comprimento de onda entre 14 e 16 μm , acrescido de parcelas em regiões compreendidas entre 12 e 14 e 16 a 18 μm . O CO_2 é proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis, desmatamento de florestas (que atuam como estoques naturais de carbono), acompanhado da queima e degradação da biomassa [4,20,22].

Análises do gelo coletado nos pólos da Terra indicam que as concentrações de CO_2 e CH_4 há 300 anos eram de 260 e 0,70 ppm, respectivamente. Níveis mais atuais chegam a 379 e 1,774 ppm (ano-base 2005), a maior parte contribuição dos últimos 100 anos de atividades antropogênicas, decorrentes principalmente de atividades como manejo e uso do solo e florestas. Estudos demonstram ainda que as taxas de aumento na concentração desses dois gases são de 1 e 0,02 ppm por ano, para CO_2 e CH_4 , nesta ordem. O gás metano está associado à degradação microbiológica da matéria e também é um dos gases do efeito estufa [17,20,26]. A Figura 4 apresenta a evolução da concentração do CO_2 na atmosfera (em ppm volumétricos) dos anos 1955 a 2000.

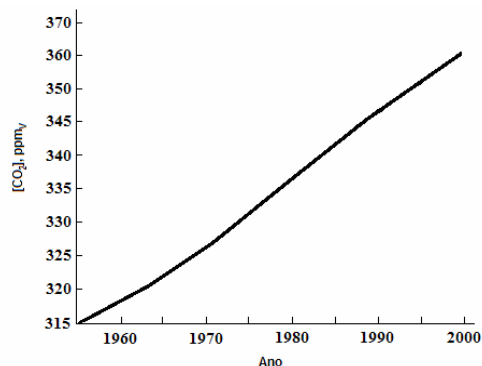
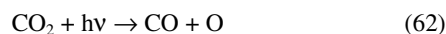


FIGURA 4 – Níveis de concentração do CO_2 nas últimas décadas. Fonte: Adaptado de Manahan (2001b)

Em termos de reações químicas, o dióxido de carbono possui baixa reatividade tanto por sua baixa concentração na atmosfera quanto pela baixa reatividade fotoquímica. A única reação fotoquímica que o CO_2 sofre é a fotodissociação do CO_2 pela radiação ultravioleta na estratosfera:



Por esse motivo, o tempo de permanência de uma molécula de CO_2 no ar é algo bastante indeterminado; uma vez emitido no ar, o destino de uma molécula de CO_2 pode ser sua absorção resultante da colisão com superfícies líquidas (oceanos, rios, etc.) ou fixação em plantas, decorrente de processos de fotossíntese. Entretanto, o CO_2 estocado nas plantas é novamente liberado no ar como resultado de queimadas, manejo do solo e desmatamento, reiniciando o ciclo [4,17].

A presença de água na atmosfera

O conteúdo de água na atmosfera pode variar de 1 a 4%, dependendo da região, mantendo uma média global de 1%. Esse percentual, entretanto, tende a decrescer rapidamente com o aumento da altitude. Assim como os gases do efeito estufa, também o vapor d'água absorve a radiação infravermelha, influenciando dessa forma o balanço de calor no planeta. Além disso, o vapor d'água exerce papel importante na química da atmosfera. O efeito de alguns poluentes, por exemplo, requer a presença da água: corrosão de metais, formação de chuva ácida, etc. O vapor d'água pode ainda interagir com o material particulado do ar reduzindo a visibilidade pela formação de pequenas partículas de aerossol.

Pelo fato de a tropopausa (camada intermediária entre a troposfera e a estratosfera) agir como barreira na migração da água da troposfera para a estratosfera, apenas uma pequena parcela de vapor consegue atingir níveis mais elevados na atmosfera. Nesse sentido, a principal fonte de água na estratosfera é resultado da oxidação fotoquímica do metano, representada pela seguinte reação global [1]:

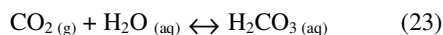


A água aí produzida é decomposta fotoquimicamente em HO*:



A chuva ácida

A chuva ácida é um dos problemas mais comuns (e graves) em regiões industrializadas, referindo-se não apenas à chuva propriamente dita, mas outras formas de precipitação (como a neve e a neblina) com características ácidas (baixo potencial hidrogeniônico, pH). Mesmo em atmosferas não-poluídas, a chuva apresenta caráter levemente ácido, em decorrência da dissolução do dióxido de carbono no vapor d'água presente no ar, formando ácido carbônico (um ácido fraco):

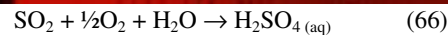
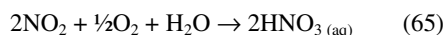


O pH do sistema é reduzido pela liberação do íon H⁺ na seguinte reação:

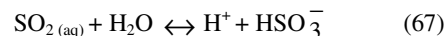


Esse processo faz com que o pH da chuva seja naturalmente (um pouco) acima de 5. Assim, a chuva é considerada ácida apenas se o seu pH ficar abaixo desse valor, devido à presença de ácidos fortes em meio gasoso. Grande parte dos gases precursores de chuva ácida advém de atividades antropogênicas, embora a chuva ácida possa ser "naturalmente" produzida como resultado, por exemplo, de compostos sulfurosos e ácido clorídrico oriundos de atividades vulcânicas [4,25].

Os ácidos mais comumente associados à chuva ácida são o nítrico (HNO₃) e o sulfúrico (H₂SO₄) provenientes dos gases NO_x e SO₂, respectivamente (reações globais):



Apesar de o CO₂ estar presente no ar numa concentração muito maior que o SO₂, por exemplo, é o SO₂ quem mais contribui para a acidificação da precipitação. Isso pode ser explicado com base em suas propriedades físicas e químicas: o SO₂, por exemplo, é muito mais solúvel na água do que o CO₂; além disso, o valor da constante de dissociação (K_a=1,7.10⁻²) do SO₂ é aproximadamente 4 vezes superior à do CO₂ (K_a=4,5.10⁻⁷) [17]:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad (68)$$

Considerações finais

O estudo das reações químicas da atmosfera é relativamente difícil. Uma das maiores dificuldades são as baixas concentrações que muitos compostos apresentam, baixas o suficiente para sua medição e monitoramento, mas altas o bastante para reagirem entre si de modo a alterar (mesmo que em pequena proporção) a composição química natural do ar. Ainda assim, os trabalhos em torno da atmosfera bem como dos problemas a ela relacionados têm crescido bastante, impulsionados principalmente pela necessidade de prever o seu comportamento complexo para, daí então, sugerir mecanismos de mitigação de seus principais agentes poluidores. Estudos dessa natureza acabam promovendo, inclusive, o desenvolvimento de métodos analíticos cada vez mais sensíveis e eficazes, capazes de monitorar de modo preciso todas as transformações decorrentes entre poluentes das mais variadas características químicas. A medida destes compostos justifica-se ainda como sendo elemento essencial para o desenvolvimento tanto de estratégias de controle de gases poluentes como de uma legislação pertinente cada vez mais restritiva no que se refere à emissão de tais agentes.

ATMOSPHERIC CHEMISTRY: NATURAL COMPOUNDS, POLLUTANTS AND THEIR REACTIONS

ABSTRACT: The atmospheric chemistry consists as the non-polluted air (only its natural chemicals) as the highly polluted air. Usually, principles that govern the "natural atmosphere" (non-polluted air) is the same as one in a polluted air. Once they are in the air, gases can react to each other deriving, many times, compounds more hazardous to health and/or ecosystem (like photochemical oxidant). So, an understanding of their reaction mechanisms is primordial in the gases control strategies as well as a narrower regulation related to their emission.

Key words: Air pollution; Atmosphere; Environmental chemistry.

Referências

- [1] MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry*; Boca Raton: CRC Press LLC. 2001a.
- [2] MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry: Photochemical smog*; Boca Raton: CRC Press LLC. 2000a.
- [3] MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry*; Boca Raton: CRC Press LLC. 2000c.
- [4] BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2ª ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002. 622p.
- [5] ALTWICKER, E. R. et al. *Environmental Engineer's Handbook*. Boca Raton: CRC Press LLC. Cap.05 (Air Pollution), 1999.
- [6] BOUBEL, R. W. et al. *Fundamentals of Air Pollution*. 3ª ed. Orlando: Academic Press, 574, 1994.
- [7] COLBECK, I., FARMAN, J. C.; *Chemistry and Pollution of the Stratosphere*; In: HARRISON, R. M., *Pollution – causes, effects, and control*; Cambridge: Royal Society of Chemistry, 181-198, 1990.
- [8] WORREST, R. C.; SMYTHE, K. D.; TAIT, A. M.; *Linkages between climate change and stratospheric ozone depletion*; In: *Global climate change linkages acid rain, air quality and stratospheric ozone*; New York., 67-78, 1990.
- [9] TANIMOTO, A. H.; SOARES, P. S.; *Substâncias destruidoras da camada de ozônio e sua Legislação*. Bahia: Universidade Federal da Bahia, 2000.
- [10] ÁLVARES Jr., O. M.; LACAVAL, C. I. V.; FERNANDES, P. S. *Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas*; Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 373, 2002.
- [11] KIRCHOFF, V. W. J. H. *O buraco de ozônio na Antártica: resultados recentes*. In: SEMINÁRIO SOBRE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS E ESPACIAIS DO PROGRAMA ANTÁRTICO BRASILEIRO, 3, Anais..., São José dos Campos, 1990.
- [12] KIRCHOFF, V. W. J. H.; PEREIRA, E. B., *Medidas de ozônio na península Antártica*. In: SEMINÁRIO SOBRE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS E ESPACIAIS DO PROGRAMA ANTÁRTICO BRASILEIRO, 1, Anais... São José dos Campos, 68 – 80, 1989.
- [13] SCHIRMER, W. N. *Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo*. 2004. 140f. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- [14] MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B.; *Química Nova*, Vol. 25, p. 259-272, 2002.
- [15] MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry: Gaseous inorganic air pollutants*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2000b.
- [16] CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n.03, de 28 de junho de 1990.
- [17] MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry: Inorganic air pollutants*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2001b.
- [18] SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F.; *Química Nova*, Vol. 24, p. 60-67, 2001.
- [19] NETO, S. V.; SILVA, C.; MOREIRA, C. M.; MARQUES, M. C.; *Scientia Florestalis*, Vol. 76, p. 35-44, 2007.
- [20] IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima) - *Mudança do Clima 2007 (Quarto Relatório de Avaliação do IPCC)*. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0015/15130.pdf> Acesso em: 03 dez. 2008.
- [21] FENGER, J.; *Atmospheric environment*, Vol. 43, p. 13-22, 2009.
- [22] RAMANATHAN, V.; FENG, Y.; *Atmospheric environment*, Vol. 43, p. 37-50, 2009.
- [23] JACOB, D. J.; WINNER, D. A.; *Atmospheric environment*, Vol. 43, p. 51-63, 2009.
- [24] DONG, C.; YANG, Y.; ZHANG, J.; LU, X. *Waste Management*, Vol. 29, p. 272-276, 2009.
- [25] CELLE-JEANTON, H.; TRAVI, Y.; LOYE-PILOT, M-D.; HUNEAU, F.; BERTRAND, G.; *Atmospheric Research*, Vol. 91, p. 118-126, 2009.
- [26] LANGMANN, B.; DUNCAN, B.; TEXTOR, C.; TRETMANN, J.; WERF, G. V.; *Atmospheric environment*, Vol. 43, p. 107-116, 2009.